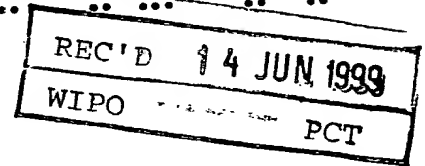


## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



E 99/02544

## Bescheinigung

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur katalytischen Zersetzung von  $N_2O$ "

am 27. April 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 01 B und B 01 D der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 19. April 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 19 882.5

Ebert

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

BASF Aktiengesellschaft

27. April 1998  
NAE19970529 IB/SF/cd6

5

---

## Verfahren zur katalytischen Zersetzung von $N_2O$

---

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Zersetzung von  $N_2O$  in einem bei der Herstellung von Salpetersäure durch katalytische Oxidation von Ammoniak erhaltenen Gasmisch. Die Erfindung betrifft weiterhin einen zur Durchführung des Verfahrens geeigneten Reaktor.

Bei der großtechnischen Herstellung von Salpetersäure nach dem Ostwald-Verfahren wird Ammoniak an einem edelmetallhaltigen Katalysator mit Sauerstoff zu Stickoxiden umgesetzt, die anschließend in Wasser absorbiert werden. Dabei werden Ammoniak und Sauerstoff beziehungsweise Luft in einem Reaktor bei Temperaturen im Bereich von 800 bis 955°C an einem edelmetallhaltigen Katalysatornetz umgesetzt. Das Katalysatornetz enthält dabei als aktive Metalle in der Regel Platin und Rhodium. Bei der katalytischen Umsetzung wird Ammoniak zunächst zu Stickstoffmonoxid oxidiert, das anschließend mit Sauerstoff zu Stickstoffdioxid beziehungsweise Distickstofftetroxid weiteroxidiert wird. Das erhaltene Gasmisch wird nach Abkühlen in einen Absorptionsturm geführt, in dem Stickstoffdioxid in Wasser absorbiert und zu Salpetersäure umgesetzt wird. Der Reaktor für die katalytische Verbrennung von Ammoniak enthält ferner hinter dem Katalysatornetz ein sogenanntes Rückgewinnungsnetz, um bei den hohen Umsetzungstemperaturen verdampfte Katalysatormetalle abzuscheiden und damit zurückzugewinnen. In Flußrichtung hinter dem Rückgewinnungsnetz ist ein Wärmetauscher angeordnet, mit dem das erhaltene Gasmisch abgekühlt wird. Die Absorption wird außerhalb des eigentlichen Reaktors in einer getrennten Absorptionskolonne durchgeführt.

Die Verbrennung und die Absorption können auf einem einheitlichen Druckniveau durchgeführt werden. Dabei kann bei einem mittleren Druck von etwa 230 bis 600 kPa oder bei einem hohen Druck von etwa 700 bis 1100 kPa gearbeitet werden. Bei einem Verfahren mit zwei Druckstufen wird die  
 5 Absorption bei einem höheren Druck als die Verbrennung durchgeführt. Bei der Verbrennung beträgt der Druck dabei etwa 400 bis 600 kPa und bei der Absorption etwa 900 bis 1400 kPa.

Eine Übersicht über das Ostwald-Verfahren findet sich beispielsweise in  
 10 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A 17, Seiten 293 bis 339 (1991).

Bei der Verbrennung von Ammoniak wird neben Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid beziehungsweise Distickstofftetroxid in der Regel auch  $N_2O$   
 15 (Distickstoffmonoxid) als Nebenprodukt gebildet. Im Gegensatz zu den anderen gebildeten Stickoxiden wird  $N_2O$  im Laufe des Absorptionsverfahrens nicht vom Wasser absorbiert. Wird keine weitere Stufe zur Entfernung von  $N_2O$  vorgesehen, so kann es in einer Konzentration von etwa 500 bis 3000 ppm im Abgas in die Umgebung gelangen.

20 Da  $N_2O$  als Treibhausgas gilt und am Abbau der Ozonschicht beteiligt ist, ist eine möglichst weitgehende Entfernung aus dem Abgas wünschenswert. Mehrere Verfahren zur Entfernung von  $N_2O$  aus Abgasströmen sind beschrieben.

25 In der DE-A-195 33 715 ist ein Verfahren zum Entfernen von Stickoxiden aus einem Gasstrom beschrieben, bei dem die Stickoxide außer  $N_2O$  in einem Absorptionsmittel absorbiert werden und anschließend verbleibendes  $N_2O$  in einem Spaltreaktor katalytisch bei Temperaturen von 700 bis 800°C

zersetzt wird. Da bei dieser Zersetzung Stickoxide gebildet werden können, kann sich eine selektive katalytische Reduktion (SCR) anschließen.

In US 5,478,549 ist ein Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure nach Ostwald beschrieben, bei dem der Gehalt an  $N_2O$  dadurch vermindert wird, daß nach der Oxidation der Gasstrom bei einer Temperatur von mindestens  $600^\circ C$  über ein Katalysatorbett aus Zirkoniumoxid geführt wird. Die genaue Lage des Katalysatorbetts ist jedoch nicht angegeben. Es wird nur ausgeführt, daß Zirkoniumoxid in Form zylindrischer Pellets unterhalb des Rückgewinnungsnetzes angeordnet ist. Die Raumgeschwindigkeit im Reaktor beträgt  $30.000\ h^{-1}$  bei 4 bar und  $600^\circ C$ .

In der EP-B 0 359 286 ist ein Verfahren zur Reduktion von  $N_2O$  beschrieben. Dazu wird ein Reaktor zur Durchführung des Ostwald-Verfahrens derart modifiziert, daß die nach der katalytischen Verbrennung erhaltenen Gase vor der Abkühlung durch den Wärmetauscher einer Retentionszeit von 0,1 bis 3 Sekunden ausgesetzt sind. Gegebenenfalls kann zusätzlich ein Katalysator zur selektiven Zersetzung von  $N_2O$  vorgesehen werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens und einer Vorrichtung zur Herstellung von Salpetersäure nach dem Ostwald-Verfahren, wobei der  $N_2O$ -Gehalt der Abgase möglichst effektiv und mit geringem Aufwand vermindert werden kann. Das Verfahren soll auch in bestehende Anlagen integriert werden können und vorzugsweise den Anteil an Wertprodukt erhöhen. Zudem sollen zusätzliche Aufheizungs- und Abkühlungsschritte für das Abgas vermieden werden, so daß die Entfernung von  $N_2O$  wirtschaftlich durchgeführt werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch einen Reaktor für die katalytische Oxidation von Ammoniak zu Stickoxiden, der in Flußrichtung in

dieser Reihenfolge einen Edelmetallnetzkatalsator und einen Wärmetauscher enthält, wobei zwischen dem Edelmetallnetzkatalsator und dem Wärmetauscher ein Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  angeordnet ist.

- 5 Die Aufgabe wird zudem gelöst durch ein Verfahren zur katalytischen Zersetzung von  $N_2O$  in einem bei der Herstellung von Salpetersäure durch katalytische Oxidation von Ammoniak erhaltenen Gasmisch an einem Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$ , wobei das aus der katalytischen Oxidation von Ammoniak erhaltene heiße Gasmisch vor einer nachfolgenden Abkühlung mit dem Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  kontaktiert wird.

- Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß  $N_2O$  direkt im Reaktor zur katalytischen Oxidation von Ammoniak umgesetzt werden kann, wenn ein geeigneter Katalysator zwischen dem Edelmetallnetzkatalsator und dem Wärmetauscher angeordnet ist. Dadurch wird als Nebenprodukt gebildetes  $N_2O$  unmittelbar nach der Entstehung zersetzt. Die Zersetzung erfolgt dabei auf dem Temperaturniveau, das bei der katalytischen Oxidation von Ammoniak vorliegt. Eine Erwärmung oder ein Abkühlen des gasförmigen Reaktionsgemisches ist somit nicht notwendig. Der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  wird direkt im Reaktor angeordnet, vorzugsweise zwischen einem nach dem Edelmetallkatalysator angeordneten Edelmetallrückgewinnungsnetz und dem Wärmetauscher. Üblicherweise sind Reaktoren für das Ostwald-Verfahren mit einem Einsatz zur Aufnahme des Edelmetallkatalysators und des Edelmetallrückgewinnungsnetzes versehen. Diese Reaktoren können einfach modifiziert werden, indem zusätzlich eine Aufnahmevorrichtung für den  $N_2O$ -Zersetzungs-katalysator vorgesehen wird.

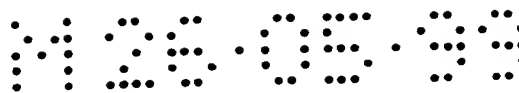
- Die geringe erforderliche Höhe des erfindungsgemäßen Katalysatorbetts erlaubt den Einbau in bestehende Reaktoren ohne größere Umbauten der

Reaktoren. Damit können bestehende Reaktoren modifiziert werden, um das erfindungsgemäße Verfahren durchführen zu können, ohne daß ein Austausch des Reaktors notwendig ist. Die Durchführung des Ostwald-Verfahrens kann dabei auf einem Druckniveau oder auf zwei Druckniveaus durchgeführt werden, wie es vorstehend beschrieben ist. Die Höhe des Katalysatorbetts beträgt vorzugsweise 2 bis 50 cm, besonders bevorzugt 5 bis 10 cm. Die Verweilzeit am Katalysator ist im Betrieb vorzugsweise kleiner als 0,1 s. Damit ist der Druckabfall durch den Einbau des Katalysators sehr gering, es kann mit einer kleinen Menge an Katalysator gearbeitet werden, und das Gas muß nach der Oxidation nicht lange auf einem hohen Temperaturniveau gehalten werden, so daß Nebenreaktionen weitgehend unterdrückt werden können.

Erfindungsgemäß erfolgt die Zersetzung von  $N_2O$  im Reaktor zur Oxidation von Ammoniak bei der Oxidationstemperatur, in der Regel bei einer Temperatur im Bereich von 600 bis 950, vorzugsweise 800 bis 930, insbesondere 850 bis 920°C. Der Druck beträgt dabei je nach dem Druckniveau, bei dem das Ostwald-Verfahren durchgeführt wird, in der Regel 1 bis 15 bar.

Als Edelmetallnetz-katalysator kann jeder zur katalytischen Oxidation von Ammoniak verwendbare Edelmetallnetz-katalysator eingesetzt werden. Vorzugsweise enthält der Katalysator Platin und gegebenenfalls Rhodium und/oder Palladium als katalytisch aktive Metalle.

Das Edelmetallrückgewinnungsnetz ist vorzugsweise aus Palladium aufgebaut. Der erfindungsgemäß zur Zersetzung von  $N_2O$  eingesetzte Katalysator ist vorzugsweise ausgewählt aus solchen Katalysatoren, die auch bei Temperaturen von oberhalb 900°C noch ausreichende Aktivität besitzen, um  $N_2O$  bei dieser Temperatur in Anwesenheit von NO und/oder  $NO_2$  abzubauen. Erfindungsgemäß geeignete Katalysatoren sind beispielsweise binäre Oxide wie



MgO, NiO, ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>x</sub>, SrO, CuO/Cu<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Se<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> oder V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, gegebenenfalls mit Metalloxiden dotiert Lanthanidkomplexe wie La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> und multinäre Oxidverbindungen davon, Spinelle, ternäre Perovskite, wie auch oxidische Systeme wie CuO-ZuO-  
 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO-MgO, CoO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO-ZuO, NiO-MoO<sub>3</sub> oder Metalle wie Ni, Pd, Pt, Cu, Ag. Vorzugsweise wird ein Katalysator eingesetzt, wie er in der DE-A-43 01 470 beschrieben ist.

Ein derartiger Katalysator ist z.B. herstellbar durch Vereinigen von CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
 10 mit Zinn, Blei und/oder einem Element der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Oxid oder Salz oder in elementarer Form, und anschließendes Calcinieren bei einer Temperatur von 300 bis 1300°C und einem Druck im Bereich von 0,1 bis 200 bar. Der Katalysator kann dabei jede geeignete Form aufweisen. Vorzugsweise wird er in Strang-  
 15 form, insbesondere in Form von Sternsträngen eingesetzt. Der bevorzugte Durchmesser der Stränge beträgt 2 bis 10 mm, besonders bevorzugt 3 bis 6 mm. Der Einsatz des Katalysators kann auch in anderen Formen erfolgen, insbesondere auch in der Form eines Wabenkatalysators.

20 Vorzugsweise werden zur Herstellung des Katalysators neben CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Zink, Magnesium, Calcium, Strontium und/oder Barium als Oxid oder Salz oder in elementarer Form eingesetzt. Dabei ist der Katalysator vorzugsweise edelmetallfrei.

25 Zur Herstellung des Katalysators setzt man CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ein, das zu 1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt zu 10 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 80 bis 100 Gew.-% als Spinell vorliegt. Besonders bevorzugt liegt es vollständig als Spinell vor. Das Vermischen mit Zinn, Blei, einem Element der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente erfolgt bevor-  
 30 zugt bei Temperaturen von 500 bis 1200°C, besonders bevorzugt von 600

bis 1100°C und vorzugsweise bei Drücken von 0,5 bis 10 bar, besonders bevorzugt bei Atmosphärendruck. Das Vermischen kann beispielsweise durch Versprühen, mechanisches Vermischen, Verrühren, Verkneten des gemahlenen Festkörpers der Zusammensetzung  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  erfolgen. Besonders bevorzugt ist  
5 das Imprägnieren des ungemahlenen Festkörpers. Beim Calcinieren nach der Vermischung mit dem Zusatz ist das Kupfer vorzugsweise zumindest teilweise durch das zusätzliche Metall substituiert. Der fertige Katalysator liegt vorzugsweise zu mindestens 70%, besonders bevorzugt zu mindestens 80%, insbesondere zu mindestens 90% in einer Spinellphase vor.

10

Als Elemente der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente eignen sich neben Oxiden und den Elementen in metallischer Form auch deren Salze. Beispiele dafür sind Carbonate, Hydroxide, Carboxylate, Halogenide und oxidische Anionen wie Nitrite, Nitrate, Sulfide, Sulfate,  
15 Phosphite, Phosphate, Pyrophosphate, Halogenite, Halogenate und basische Carbonate. Bevorzugt sind Carbonate, Hydroxide, Carboxylate, Nitrite, Nitrate, Sulfate, Phosphate und basische Carbonate, besonders bevorzugt Carbonate, Hydroxide, basische Carbonate und Nitrate. Besonders bevorzugt liegt das zusätzliche Metall in der Oxidationsstufe +2 vor. Vorzugsweise  
20 werden Zn, Mg, Ca, Sr und/oder Ba, insbesondere Zn und/oder Mg eingesetzt.

Die Herstellung des Ausgangsoxides der Zusammensetzung  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , bevorzugt in Form eines Spinelles ist beispielsweise aus Z. Phys. Chem., 141  
25 (1984), Seiten 101 bis 103 bekannt. Vorzugsweise wird ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger mit einer Lösung eines entsprechenden Salzes getränkt. Danach wird das Anion vorzugsweise thermisch zum Oxid zersetzt. Es ist auch möglich, das Salz mit der Aluminiumverbindung zu vermischen (beispielsweise in Suspension mit nachfolgender Sprühtrocknung), zu Verdichten, sodann in die  
30 gewünschte Form zu bringen und zu Calcinieren.



BASF Aktiengesellschaft

27. April 1998  
NAE19970529 IB/SF/cd6

5

**Zusammenfassung**

10 Im Reaktor für die katalytische Oxidation von Ammoniak zu Stickoxiden, der in Flußrichtung in dieser Reihenfolge einen Edelmetallnetzkatalsator und einen Wärmetauscher enthält, ist zwischen dem Edelmetallnetzkatalsator und dem Wärmetauscher ein Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  angeordnet.

15 Im Verfahren zur katalytischen Zersetzung von  $N_2O$  in einem bei der Herstellung von Salpetersäure durch katalytische Oxidation von Ammoniak erhaltenen Gasgemisch an einem Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  wird das aus der katalytischen Oxidation von Ammoniak erhaltene heiße Gasgemisch vor einer nachfolgenden Abkühlung mit dem Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  kontaktiert.

20

100